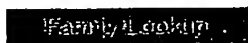


☐ Include in patent order

MicroPatent® Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

[no drawing available]



JP2002278144

IMAGE FORMING METHOD

CANON INC

Inventor(s): ;TAKIGUCHI TAKESHI ;KUKIMOTO TSUTOMU ;ITO MASANORI ;KAWAMOTO
KEIJI ;MAGOME MICHIHISA

Application No. 2001075646 , Filed 20010316 , Published 20020927

Abstract:

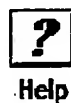
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method which reduces fog independently of environment, suppresses uneven electrification by the improvement of resolution, transferability and toner recoverability and improves durability.

SOLUTION: In the image forming method having at least an electrifying step for electrifying an electrostatic charge image support, an exposure step for forming an electrostatic latent image on the charge image support by irradiation with light energy, a developing step for developing the electrostatic latent image on the charge image support by bringing a developer lamellarly coated on a developer support into contact with the latent image and a transfer step for transferring the developer on the latent image to a transfer material, the developer has a toner containing at least a bonding resin and a colorant, a multiple oxide, at least the surface of which has been treated with an organic compound, is used as the colorant, the multiple oxide contains at least Fe and Mn, and the Mn content of the multiple oxide is 2-55 at.% of the total amount of Fe in the multiple oxide.

Int'l Class: G03G009083 G03G00908 G03G009087 G03G01502 G03G01508

MicroPatent Reference Number: 002425210

COPYRIGHT: (C) 2002 JPO



For further information, please contact:
Technical Support | Billing | Sales | General Information

BEST AVAILABLE COPY

参考資料3

22

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-278144

(P.2002-278144A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	ページ	(参考)
G03G 9/083		G03G 9/08		2H005
9/08		15/02	102	2H077
9/087		15/08	501	D 2H200
15/02	102	9/08	301	
15/08	501		101	

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L. (全19頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-75646 (P.2001-75646)

(22) 出願日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 酒口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 久木元 力

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100095828

弁理士 渡辺 敏介 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 環境に左右されることなく、カブリの低減、解像性、転写性、トナーの回収性向上による帯電ムラの抑制、さらには耐久性をも大きく向上しうる画像形成方法を提供することである。

【解決手段】 少なくとも静電荷像担持体を帯電する帯電工程と、光エネルギーの照射により該静電荷像担持体上に静電潜像を形成する露光工程と、該静電荷像担持体上の静電潜像と現像剤担持体に薄層コートされた現像剤とを接触させて現像する現像工程と、潜像上に現像された現像剤を転写材に転写する転写工程を有する画像形成方法において、該現像剤が、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーを有し、該着色剤として、少なくとも表面が有機化合物により処理されている複合酸化物が使用され、該複合酸化物が少なくともFe及びMnを含有しており、該複合酸化物中におけるMnの含有量が、該複合酸化物中の全Fe量に対して2〜55原子%であることを特徴とする。

23 (2)

特開 2002-278144

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも静電荷像担持体を帯電する帯電工程と、光エネルギーの照射により該静電荷像担持体上に静電潜像を形成する露光工程と、該静電荷像担持体上の静電潜像と現像剤担持体に薄層コートされた現像剤とを接触させて現像する現像工程と、潜像上に現像された現像剤を転写材に転写する転写工程を有する画像形成方法において、

該現像剤が、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーを有し、該着色剤として、少なくとも表面が有機化合物により処理されている複合酸化物が使用され、該複合酸化物が少なくとも Fe 及び Mn を含有しており、該複合酸化物中における Mn の含有量が、該複合酸化物中の全 Fe 量に対して 2~55 原子%であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】 該複合酸化物中における Mn の含有量が、該複合酸化物中の全 Fe 量に対して 3~50 原子%であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】 該複合酸化物の表面処理が、少なくともケイ素含有化合物を用いて行われていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】 該ケイ素含有化合物が少なくともシランカップリング剤を含んでいることを特徴とする請求項 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 該複合酸化物の平均径が、0.01~0.13 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 6】 該複合酸化物の比表面積 (BET 比表面積) が、6~80 m^2/g であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 7】 該複合酸化物の表面処理が、湿式法により施されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 8】 トナーの平均粒径が 1~9 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 9】 トナーの一部、又は全体が重合法により形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 10】 該現像工程において、現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、静電潜像担持体面の移動速度に対し、1.05~3.0 倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度 R_a (μm) が 0.2 以上 3.0 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 11】 該帯電工程が、帯電部材を静電荷像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体を帯電することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 12】 転写工程において静電荷像担持体上に残存した転写残トナーを現像工程においてトナー担持体により回収する工程を少なくとも有する請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法または静電記録法において、静電荷潜像を顕像化するための電子写真用画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては、米国特許第 2297691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報および特公昭 43-24748 号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧、あるいは溶剤蒸気などにより定着し印刷物等を得るものであり、そして感光体上に転写せずに残った未転写トナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 電気的潜像をトナーにより可視化する方法としては、カスケード現像法、キャリアと混合して使用される磁気ブラシ現像法、非磁性一成分現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる磁性一成分現像方法も用いられている。いずれに用いられるトナーも、スリーブあるいはキャリア等の帯電付与部材との摩擦帯電により帯電されて用いられる。

【0004】 近年、プリンターあるいは複写機等、電子写真法による画像形成装置においては、技術の方向として、より高解像度となっており、現像方式においてもこれに伴って、より高精細が要求されてきている。また、複写機においては高機能化が進んでおり、そのためプリンターと同様デジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0005】 特に近年、電子写真式カラー画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の写真、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。

【0006】 最近の、デジタルな画像信号を使用している電子写真方式の画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが潜像担持体、所謂感光体の表面に集まって形成

3

されており、ベタ部、ハーフトーン部及びライン部はドット密度をかえることによって表現されている。しかしながらこの方法では、ドットに忠実にトナー粒子がのりにくく、ドットからトナー粒子がはみ出した状態となり、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題が起こり易い。更に、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性が更に困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスさに欠けた画像となる傾向がある。

【0007】さて、このような電子写真法での帯電手段としては、所謂コトロン、スコトロンと呼ばれるコロナ放電を利用した手段が用いられていたが、コロナ放電時に負コロナを生成する際に多量のオゾンが発生することから、電子写真装置にオゾン捕獲のためのフィルタを具備する必要性があり、装置の大型化又は、ランニングコストがアップするなどの問題点があった。また、こういったコロナ帯電方法によって引き起こされる画像上の問題点としては、たとえば、窒素酸化物等の付着により感光体表面抵抗が低くなることで生じる所謂画像流れ、あるいは、電子写真装置が停止中に帯電器内に残存するイオンが原因となる感光体のメモリ現象等が挙げられる。このような問題点を解決するための技術として、ローラー又は、ブレードなどの帯電部材を感光体表面に接触させることにより（本書では以後、「直接帯電」と呼ぶ）、その接触部分近傍に狭い空間を形成し所謂パッシェンの法則で解釈できるような放電を形成させて、オゾン発生を極力抑さえた帯電方法が開発され、例えば、特開昭57-178257号、特開昭56-104351号、特開昭58-4056号、特開昭58-139156号、特開昭58-150975号公報で公知技術となっている。これらの中でも特に、帯電の安定性という点から、帯電部材として帯電ローラーを用いた帯電方式が好ましく用いられている。

【0008】コロナ放電よりも直接帯電の方がオゾン発生量が少ない理由としては、その放電領域の違いによる感光体表面の帯電機構が異なるためと考えられる。コロナ放電では、放電領域で空気分子が電離してイオンとして感光体表面の帯電をつかさどると考えられるのに対して、直接帯電では、その放電領域において電子の増倍作用により多数の電子が感光体表面に到達することにより帯電される。

【0009】しかしながら、直接帯電においても、すでに述べたコロナ帯電方法での問題点とは別の解決すべき問題点があることがわかった。

【0010】具体的には、直接帯電は帯電部材から感光体等の被帯電体への放電によって行なわれるため、帯電が開始されるには、ある閾値電圧以上の電圧を印加する必要のあることが挙げられる。例えば感光層の厚さが2

③ 24

特開2002-278144

4

5 μm のOPC感光体に対して帯電ローラーを当接させた場合には、約640V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。以後この「閾値電圧」を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。つまり、感光体表面電位 V_d を得るためには、帯電ローラーには $V_d + V_{th}$ という、必要とされる以上のDC電圧が必要となる。また環境変動等によって接触帯電部材の抵抗値が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0011】そこで、更なる帯電の均一化を図るために、所望の V_d に相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC成分を重ねた電圧を接触帯電部材に印加するAC帯電方式が特開昭63-149669号公報に開示されている。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央である V_d に収束し、環境等の外乱からの影響をかなり抑えることが可能となる。

【0012】しかしながら、このような接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように帯電に必要とされる電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされる。また、帯電均一化のためにAC帯電を行なった場合には、AC電圧の電界による帯電部材と感光体の振動、騒音（以下「AC帯電音」と称す）の発生、また、AC電圧重畳の分だけ放電による感光体表面の劣化等が顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0013】加えて、オゾンの発生を低下させるためには、本来、DC電圧のみの印可で帯電を行うことが好ましいが、DCのみの帯電では、前述の如く環境変動等の影響を受けやすいことに加え、非画像部に現像されるトナー、いわゆるカブリトナーや転写残トナーなどがクリーニング手段をすり抜けると、帯電部材の汚染が生じ、帯電むらが生じやすいという欠点があった。

【0014】すなわち、感光体の劣化やオゾン発生を低下を目的として直接帯電プロセスを適用する場合、カブリトナーと転写残トナーを極力無くすることが必須技術となる。

【0015】一方、現像工程で感光体上に形成されたトナー像が転写工程で転写材に転写される際、上述したように感光体上に転写残トナーが残る場合は、クリーニング工程でクリーニングされ、廃トナー容器に蓄えられる必要が出てくる。このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファブラスクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。いずれの方法も力学的に転写残余のトナーを描き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと捕集されるものであった。よって、このような部材が感光体表面に押し当てられることに起因する避けがたい問題が生じていた。例えば、部材を強く押し当てることにより感光体を摩耗させ感光

25 (4)

特開 2002-278144

5

体が短命化することが挙げられる。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。さらには、エコロジーの観点より、トナーの有効活用と言う意味で廃トナーでないシステムが望まれている。

【0016】ここで、クリーナレスに関連する技術の開示を行っているものに、特開昭59-133573号、特開昭62-203182号、特開昭63-133179号、特開昭64-20587号、特開平2-302772号、特開平5-2289号、特開平5-53482号、特開平5-61383号公報等があるが、望ましいトナー構成については言及されていなかった。

【0017】更に、本質的にクリーニング装置を有さない現像同時クリーニング構成では、カブリトナーや転写残トナーはそのまま帯電部材と感光体間を通過するため、先述したように帯電部材を汚染しやすく、帯電部材の抵抗が不均一となり、ハーフトーン画像部において極端な濃度むらの原因となる帯電むらが起こりやすい。加えて、この構成においては感光体表面をトナー及びトナー担持体によって擦る構成が必須であるが、転写残トナー量が多い場合、より強く擦る必要がある。このために長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、感光体表面劣化又は磨耗等を引き起こし、耐久特性の劣化が問題点として残り、従来技術では十分な解決がなされているとは言えなかった。

【0018】さて、こういった画像形成プロセスにおいて用いられる現像剤は、結着樹脂と着色剤を主成分とするトナーから構成されており、他に、荷電制御剤、離型剤などトナーとして必要な特性をひき出すための添加剤を含有している。白黒用トナーの着色剤としては、カーボンブラック、マグネタイトやフェライトあるいは非磁性の無機化合物、有機顔料、染料等が用いられる。そこで、このトナーの性能に大きく関わるキー技術として、結着樹脂中への着色剤の分散が挙げられる。

【0019】例えば、代表的な着色剤として一般に抵抗の低いカーボンブラックを用いる非磁性トナーにおいては、分散が十分でない場合、トナー表面にカーボンブラックが露出しやすく、トナーの抵抗が部分的に低下し、その結果、トナーの帯電量が変動し、カブリなどの画像特性が悪化することに加え、静電的な転写性が低下するため大量の転写残トナーが発生する。こういったトナーをクリーナレスプロセスに適用すれば帯電ムラの発生は避けがたい。さらには、トナー飛散等が発生しやすくなり、安定性に乏しいものとなる。こういった問題は帯電量が低下しやすい高湿下において特に顕著となる。帯電性を安定させるためにキャリアと混合して二成分系現像剤として用いても、十分な解決策とはなりがたい。加えて、カーボンブラックは超微細粒子であり、かさ高い粉体であるため作業性も良くない。

6

【0020】また、別タイプの代表的着色剤としてマグネタイト等を用いる磁性トナーにおいては、磁性体の分散が悪いとトナー粒子によって磁性体の含有量が違ってしまい、そのため、現像性に差が生じてくる。特に絶縁性トナーとして用いたとき、磁性体の少ないものは抵抗が高く、そのため帯電量も大きく、磁性体の多いものは抵抗が低くそのため帯電量が小さくなる。その結果、磁性体の少ないものが現像されやすくなり、長時間現像を行うと現像機中に磁性体の多い、即ち現像性の悪いトナーばかりが残り、画像濃度が極端に低下すると共に、転写性も悪化しやすい。このようなトナーもクリーナレスプロセスへの適用は困難である。こういった問題は、やはり高湿下において顕著に現れる。また、結着樹脂と磁性体の接着性が悪くなるとトナー粒子から磁性体が脱落し、画像上を汚染するばかりでなく、現像剤担持体と擦擦される潜像保持体をキズつけ、フィルミングなどを起こさせ、さらには、定着機においても一般に最も多く採用されている熱ローラー、圧ローラー定着の場合には、ローラーにキズをつけ、ローラーにトナーを付着しやすくし、オフセット現象、まきつき現象などを起こさせることになる。

【0021】一方、プリンターあるいは複写機等、電子写真法による画像形成装置においては、近年の技術の方向として、より高解像度となっており、現像方式においてもこれに伴って、より高精細が要求されてきている。また、複写機においては高機能化が進んでおり、そのためプリンターと同様デジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0022】こういった画質の向上という要求に応えるために、近年ではトナーの粒径を小さくする方向に進んでいる。

【0023】しかしながら、このようにトナー粒径が小さくなるほど、着色剤等のトナー原材料の均一分散は重要な技術となる。即ち、細かい個々のトナー粒子に均一量の着色剤を含有させないと、前述したような画像安定性の低下がより顕著に現れやすい。これは、トナーの粒径が小さくなると、帯電量の増加や流動性の悪化が伴うため、分散性の違いが大きな物性差となって現れやすくなり、カブリや転写性の悪いトナーの割合が多くなるためである。そこで例えば、粒径の細かい着色剤を用いる方法も考えられるが、カーボンブラックやマグネタイト等の酸化鉄は小径化に伴い褐色に近づくため、それらを着色剤として用いたトナーの黒色度が低下し、着色力が不十分となりやすい。

【0024】これまで、結着樹脂と着色剤との分散性及び接着性を向上させるために、いくつかの方法が提案されている。特開昭54-84731号公報には、シラン

(5) 26

特開2002-278144

8

7
系カップリング剤で磁性体を処理し用いる方法;特開昭55-26519号公報、同55-28019号公報には、チタン系カップリング剤で磁性体を処理し用いる方法;また、特開昭54-122129号公報、同54-130130号公報、同55-6344号公報、同55-11218号公報には、磁性体を適当な被覆物質で被覆し用いる方法などが記載されている。さらには、特公平6-95223号公報には、イソシアネート基を含有する化合物で処理された磁性体を用いて得られる重合トナーが、特公平7-27273号公報には、エポキシ化合物で処理された磁性体を用いて得られる重合トナーが記載されている。

【0025】しかしながら、これらの方法では、ある程度分散性が改良された磁性トナーが得られるものの、すべての点で充分満足するというものが得られていない。

【0026】一方、登録特許第2802543号では、酸化鉄系顔料の黒色度を向上させるために、Mnが固溶している鉄を主成分とするヘマタイト粒子が記載されている。しかしながら、このヘマタイト粒子をそのままトナー用着色剤として用いても結着樹脂とのなじみは十分ではなく、やはり分散性及び密着性には改良の余地がある。

【0027】さらに、表面積が大きく、かつ凝集した高次構造を持つカーボンブラックの場合は均一な処理が一層難しく、やはりトナーに用いる際に改良の余地が多い。

【0028】また、特開平3-259161号公報では、形状係数と比表面積及び粒径を規定した非磁性一成分現像剤が提案されているが、該公報に規定されている現像剤では帯電部材汚染性や耐久性が不十分であった。

【0029】特開昭61-279864号公報においては、形状係数SF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。しかしながら、該公報には転写に関してなんの記載もなく、また、実施例を追試した結果、転写効率や帯電部材汚染性が十分とは言えず、さらなる改良が必要である。

【0030】さらに、特開昭63-235953号公報においては、機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかしながら、転写効率はいまだ不十分であり、帯電部材汚染性と共にさらなる改良が必要である。

【0031】これに対し、例えば特開平2-163760号公報において、非磁性一成分トナーにシリカの如き添加剤を混合して転写性を向上させる手段も提案されているが、材料分散性の良くないトナーに対してはその効果は十分とは言えない。

【0032】一方、懸濁重合法によるトナーも古くから提案されている(例えば特昭36-10231号公報)。この懸濁重合法においては、重合性単量体および着色剤(更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制

御剤、その他の添加剤)を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層(例えば水相)中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。この懸濁重合法で得られるトナーは、個々のトナー形状がほぼ球形に揃っており、帯電量の分布も比較的均一となるため、カブリが少なく、高い転写性も有している。

【0033】なお、特開平8-305074号公報においては、残存モノマーが1000ppm以下の特定の形状のトナーを用いたクリーナレス画像形成方法について記載しているが、帯電部材の汚染に関してはさらなる改良がもたられていた。

【0034】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、クリーナレス構成にも対応しうる接触現像方式画像形成プロセスにおいて、前述した種々の課題を解決し、環境に左右されることなく、カブリの低減、解像性、転写性、トナーの回収性向上による帯電ムラの抑制、さらには耐久性をも大きく向上しうる画像形成方法を提供することである。

【0035】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも静電荷像担持体を帯電する帯電工程と、光エネルギーの照射等により該静電荷像担持体上に電気的静電潜像を形成する露光工程と、該静電荷像担持体上の静電潜像とトナー担持体に薄層コートされた現像剤とを接触させながら現像する現像工程と、該トナー像を転写材に転写する転写工程を有する画像形成方法において、該現像剤が、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有するトナーを有し、該着色剤として、少なくとも表面が有機化合物により処理されている複合酸化物が使用され、該複合酸化物が少なくともFe及びMnを含有しており、該複合酸化物物におけるMnの含有量が、該複合酸化物物中の全Fe量に対して2~55原子%であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0036】また、本発明は、上記静電荷像担持体の帯電工程が、帯電部材を静電荷像担持体に接触させて、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電荷像担持体を帯電することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0037】本発明者らは、前述した従来の技術を背景に鋭意検討した結果、現像同時クリーニング工程を有する接触現像方式と、クリーナレス構成や直接帯電を組み合わせた画像形成方法において、特定の着色剤を有するトナーを用いることにより、環境に左右されず、カブリがなく、帯電ムラの発生の無い高精細な画像を廃トナーレスで安定に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0038】この画像形成方法は、従来より一般に用いられる酸化鉄あるいはカーボンブラックを含有するトナ

50

27 (6)

特開 2002-278144

9

10

一を用いては達成が困難であったものである。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明の画像形成方法に関わるトナーについて詳細に説明する。

【0040】本発明者等が鋭意検討した結果、少なくとも Fe 及び Mn を含有しており、かつ、表面が有機化合物により処理されている複合酸化物は、トナー用結着樹脂への分散性及び接着性が高く、従って、この複合酸化物を着色剤として使用したトナーを本発明である接触現像画像形成方法に適用すれば、前述したような様々な課題を解決し得ることが判明した。このようなトナーが得られる理由は今のところ不明であり、処理剤である有機化合物と複合酸化物表面の Mn 原子とのなじみやすさが Fe 原子とのなじみやすさと異なることに起因していることも考えられるが、現状定かにはなっていない。

【0041】ここで、表面処理用の有機化合物としてはケイ素含有化合物が好ましく、ケイ素含有化合物の中でもシランカップリング剤が、より好ましいことも明らかとなった。ケイ素含有化合物で処理した着色剤は、ある程度樹脂中への分散性が向上することが知られているものの、例えばケイ素含有化合物と酸化鉄との親和性はそれほど良いものではない。従って、ケイ素含有化合物で表面処理した酸化鉄をトナー内に分散させるため物理的シエアを加えた場合、酸化鉄表面からケイ素含有化合物が剥がれ、結果として酸化鉄粒子と結着樹脂とのなじみが低下してしまうため、表面処理の効果がそれほど上がらないものと思われる。これに対し、本発明で用いられるトナーにおいては、Mn が含有された複合酸化物を着色剤として用いている。ケイ素化合物は比較的酸化されやすく、酸化反応の結果ケイ素部分の結合が開裂しやすいことが知られている。本発明に関わるトナーにおいても、Mn が含有された複合酸化物の表面をケイ素含有化合物で処理する際、酸化力の高い Mn 酸化物によりケイ素の結合部分が酸化的に開裂し、複合酸化物表面と強い結合を生成しているのかもしれない。また、ケイ素含有化合物のなかでも、特にシランカップリング剤を用いた場合には、複合酸化物表面の OH 基と結合しうる官能基が元々多いため、複合酸化物表面へのケイ素含有化合物の付着が強固となり、トナー製造時における物理的シエア下においても着色剤表面から剥がれにくく、着色剤と結着樹脂とのなじみが維持されるため、結果として着色剤の分散性が向上するものと推測される。

【0042】複合酸化物中における Mn の含有量は、該複合酸化物中の全 Fe 量に対して 2~55 原子%であることが好ましく、3~50 原子%がより好ましい。

【0043】Mn の含有量が全 Fe 量に対して 2 原子%未満である場合、複合酸化物の黒色度が低下気味となり、特に複合酸化物の粒径が小さくなるほど褐色を帯びるようになる。高画質を目的としたトナーの小径化の際、使用される着色剤粒子の小径化も必須技術と考えら

れるが、トナー中への分散性が良好な着色剤であっても、着色力の小さい褐色のトナーしか得られないようでは問題がある。加えて Mn の含有量が全 Fe 量に対して 2 原子%未満である場合には、複合酸化物表面と処理剤とのなじみあるいは接着性が不足し、物理的シエアにより結着樹脂中に分散させる際複合酸化物表面から処理剤が剥がれてしまい、結局、トナー中への着色剤の分散性改良効果があまり見られなくなる。

【0044】一方、Mn の含有量が全 Fe 量に対して 55 原子%を超える場合、複合酸化物の抵抗や磁気特性の制御が難しくなる。特に抵抗の低下が大きく、このような複合酸化物をトナー用材料として用いると、トナーとしての抵抗も低下してしまい、高湿下等においては帯電量の低下が防ぎきれず、本発明の目的でもある高画質の達成が難しくなるため好ましくない。

【0045】本発明に関わるトナーに使用される複合酸化物の平均径は、0.01~0.13 μm が好ましく、窒素吸着比表面積 (= BET 比表面積) としては、6~80 m^2/g の範囲であることが好ましい。より好ましい平均径及び BET 比表面積は、0.015~0.10 μm 及び 10~75 m^2/g である。

【0046】平均径が 0.01 μm 未満の場合、黒色度の低下が顕著となり、白黒用トナーの着色剤としては着色力が不十分となるうえに、複合酸化物粒子どうしの凝集が強くなるため、分散性が悪化する傾向となる。一方、平均径が 0.13 μm を超えてしまうと、一般の着色剤と同様に着色力が不足するようになる。加えて、特に小粒径トナー用の着色剤として使用する場合、個々のトナー粒子に同個数の複合酸化物粒子を分散させることが確率的に困難となる。

【0047】また、BET 比表面積が 6 m^2/g 未満の場合、結着樹脂との接着面積が小さいため、例えば現像器内でトナーが攪拌された際、複合酸化物粒子がトナーから剥がれ落ちやすい。加えて、重合法によりトナーを製造する場合、重合液中での高速攪拌の際に重合単量体液滴中から遠心力等により複合酸化物粒子が飛び出しやすく、着色剤としての内包化が難しくなる。一方、BET 比表面積が 80 m^2/g を超えてしまうと、複合酸化物粒子どうしの接触面積も大きくなり、粒子どうしが凝集しやすくなるため、やはり分散性が悪化する傾向となる。

【0048】本発明に係わるトナーの平均粒径としては、1~9 μm の範囲を選択することにより、非常に高画質な画像を長期間安定に得ることを可能とする。

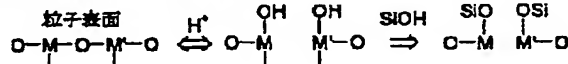
【0049】一般に、トナーの粒径が細かくなると、現像時の解像度が向上することが知られている。この、トナーの小径化においては、前述したように個々のトナー粒子への原材料の均一分散が重要な技術となり、一つの手法としては、原材料の小径化が挙げられる。その一方で、これも前記の如く、カーボンブラックあるいはマ

11

グネタイト等の酸化鉄は小径化に伴いその色味が褐色に近づくため、こういった着色剤を用いたトナーもその黒色度が低下し、着色力が不十分となる。しかしながら、本発明に関わるトナーに着色剤として使用される複合酸化物中には、Mn 酸化物が共存しており、微粒子径でも黒色度が高い。従って、平均径が $9\mu\text{m}$ 以下の小粒径トナーにおいて着色剤として粒径の小さいこの複合酸化物を用いれば、そのトナーを本発明の画像形成方法に適用することによって高精細で濃度の高い高画質画像を長期に渡って得ることが可能となる。

【0050】トナーの平均径が $9\mu\text{m}$ を超えると大きな高画質化の達成はそれほど望めなく、特に $100\mu\text{m}$ 以下のドット増像や細線の再現が難しくなる。一方、トナーの平均径が $1\mu\text{m}$ 未満の場合、トナー原材料を均一に分散させることが、より一層難しくなり好ましくない。この改良には、着色剤以外の材料の小径化や分散性の向上も必要となる。

【0051】本発明で使用されるトナーに着色剤として用いられる複合酸化物の表面処理の方法としては任意の手法が可能ではあるが、湿式処理法が好ましい。これは、乾式法に比べて、処理剤を含む多量の溶媒中で処理する方が複合酸化物粒子全体の表面に均一に処理剤が接



【0054】ここで、複合酸化物表面処理における処理剤量としては、複合酸化物 100 質量部に対して、0.05~20 質量部が好ましく、0.1~10 質量部がより好ましい。0.05 質量部未満では、表面処理による複合酸化物のトナー用結着樹脂への分散性改良効果が不十分であり、20 質量部を超えると、処理剤の糊効果による複合酸化物粒子の凝集が起こりやすく、やはり分散性改良効果が不十分となる。具体的な表面処理剤としては、以下のようなものが挙げられる。

【0055】まず、シリコン系樹脂、ロジン系樹脂、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ステレン-アクリル系共重合体、ステレン-メタクリル系共重合体、エポキシ系樹脂、及びこれらを適宜混合したものが挙げられる。また、脂肪酸及びその金属塩、界面活性剤等を用いても良い。

【0056】カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられるが、前述のように、より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、

一般式

R_nSiY

【式中、R はアルコキシ基、ハロゲン原子を示し、m は 1~3 の整数を示し、Y はアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基、フェニル基の如き炭化水素基を示し、n は 1~3 の整数を示す。】で示されるもの

(7) 28

特開 2002-278144

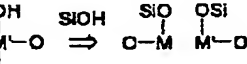
12

触するためでもある。

【0052】有機溶剤を用いない水系湿式処理も後処理が簡便で好ましいが、水系湿式処理の場合、水系中の好ましい pH は 8 以下である。pH が 8 より高いアルカリ条件下においては、シランカップリング剤の加水分解速度が早すぎるため、シランカップリング剤どうしの縮合反応が優先的に起こり、複合酸化物表面への処理剤の付着量が減少し、分散性の改良効果が低下してしまう。さらに、縮合反応生成物がいわゆる糊の役割を果たす結果、複合酸化物粒子どうしの凝集が起こりやすくなる。また、ガスの発生しないアルコキシタイプのシランカップリング剤そのものは一般に水には不溶であるが、pH が 8 以下の条件下では、アルコキシ基が適度な速度で加水分解され、水溶性となって水中に均一に分散するため、複合酸化物粒子のより均一な表面処理が可能となる。また、pH が 8 以下の中性~酸性条件下では、一般に無機化合物微粒子表面はプロトン化されているため、以下のように、カップリング反応が一層進行しやすくなっているためと考えられる。

【0053】

【化 1】



である。例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0057】特に、式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}-\text{Si}-\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ 、【式中、p は 2~20 の整数を示し、q は 1~3 の整数を示す】で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で複合酸化物粒子を疎水化処理するのが良い。上記式における p が 2 より小さいと、処理剤と複合酸化物表面とのなじみが良く、表面処理は容易となるが、一般には処理した表面の親水性が高いため結着樹脂とのなじみはあまり良くなく、分散性はそれほど向上しない。また p が 20 より大きいと、処理剤分子鎖どうしが絡み合うようになり、複合酸化物粒子どうしの凝集が多くなり、やはり分散性改良効果が低下しやすい。また、q が 3 より大きいとシランカップリング剤の反応性や水への溶解性が低下して表面処理が十分均一には行われにくくなる。

【0058】こうして得られる表面処理複合酸化物の好

29 (8)

特開 2002-278144

13

14

ましい使用量は、着色剤あるいは磁性付与剤として単独で用いる場合、トナー用結着樹脂 100 質量部に対し 10~200 質量部であり、より好ましくは 20~160 質量部である。10 質量部未満では、表面処理複合酸化物だけでは十分な着色力が得られず、200 質量部を超えるとトナーの定着性が低下する傾向にある。

【0059】本発明で使用されるトナーに使用できる結着樹脂は、公知のものが全て使用可能である。例えば、熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤あるいは荷電制御剤等を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造する方法、所謂粉砕法においては、ポリスチレン、ポリパークロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-パークロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ポリアマイド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

【0060】一方、重合法によるトナー製造方法においては、例えば重合性単量体として、スチレン、*o* (m, p) -メチルスチレン、*m* (p) -エチルスチレン等のスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、シクロヘキセン、(メ

タ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等の単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または一般的には出版物ポリマーハンドブック第 2 版-P139~192 (John Wiley & Sons 社製)に記載の理論ガラス転移温度 (T_g) が、40~75℃を示すように単量体を適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が 40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方 75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす、好ましくない。なお、その際、ジビニルベンゼン等のように 1 分子内に重合性官能基を 2 個以上有するモノマーを含有せしめれば、トナー中に適度なネットワークを形成し、定着性と耐久性をより向上させることが可能となる。

【0061】また、定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル化合物、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物油ワックス、動物性ワックス、鉱物系ワックス、ベトローラクタム等も利用できる。これら定着助剤は、単独あるいは混合して使用されるが、トナー 100 質量部に対して 0.5~30 質量部を用いることが好ましい。

【0062】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことも望ましい。これら荷電制御剤としては、例えば正荷電制御剤としてトリフェニルメタン系染料・四級アンモニウム塩・グアニジン誘導体・イミダゾール誘導体・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、芳香族カルボン酸誘導体の金属塩または金属錯体・尿素誘導体・スチレン-アクリル酸共重合体・スチレン-メタクリル酸共重合体・アゾ染料あるいはアゾ顔料の金属塩あるいは金属錯体等が挙げられる。これら荷電制御剤の添加量としては、0.1~10 質量% が好ましい。

【0063】本発明に関わるトナーには、色味あるいは着色力を調整するために、他の着色剤を併用しても良い。具体的には、磁性あるいは非磁性無機化合物、公知の染料及び顔料が挙げられる。例えば、鉄粉、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金、その酸化物であるマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料、カーボンブラック等が挙げられる。これらもまた、表面を処理して用いても良い。

⑨ 30

特開 2002-278144

15

【0064】本発明の現像剤は、さらに流動性向上剤を添加して用いても良い。流動性向上剤としては、トナー粒子に添加することにより添加後の流動性が向上しうるものであれば特に限定されるものではない。例えば、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、アルミナ微粉体、それらの表面を疎水化処理したもの等を単体あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0065】本発明に係るトナーを製造するには、公知の方法が用いられる。例えば粉砕法であれば、結着樹脂、表面処理複合酸化物、必要に応じて荷電制御剤、ワックスその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熟練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相溶せしめた中に着色剤やその他の添加剤を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なって本発明のトナーを得ることも出来る。この場合、分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。また、必要に応じて、分級行程前後に表面改質を行っても良い。

【0066】一方、本発明で使用するトナーのより好ましい製造方法は重合法である。この重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0067】特に懸濁重合法では、水のごとき極性の大きな分散媒中で単量体組成物の液滴を生成せしめるため、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在しやすく、非極性の成分は表層部に存在しないという、いわゆるコア/シェル構造を形成することができる。即ち、本発明のトナーを重合法により製造すれば、均一に表面処理された複合酸化物は完全にトナー内部に内包化され、トナー表面に露出することはない。従って、電荷のリークによる帯電量の低下といった高温下での悪影響は完全に抑制されるという理想的なトナー設計が可能となる。

【0068】これに対し、本発明で使用するトナーを粉砕法で製造する場合、トナー粒子は複合酸化物表面と結着樹脂との組成の異なる界面で割れやすいため、どうしてもトナー表面に複合酸化物が露出してしまふ。その結果、複合酸化物表面が処理してあっても高温下での悪影響は避け難い。

【0069】本発明で使用するトナーを重合法により製造する場合、添加剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。染料系を表面処理する好ましい方法とし

16

ては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。

【0070】本発明に関わるトナーを水系媒体中で重合する際に使用する重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0071】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20質量%添加され用いられる。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0072】重合度を制御するため公知の架橋剤・連鎖移動剤・重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0073】重合によるトナー製造の際、水系媒体中での重合工程に用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100質量部に対して0.2~10質量部を使用することが好ましい。

【0074】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有す分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。また、これら分散剤の細粒化のため0.001~0.1質量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナ

31 (19)

特開 2002-278144

17

トリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0075】本発明で用いられるトナーを重合法により製造する場合、以下の如き方法によって具体的にトナーを製造することが可能である。単量体中に、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明の画像形成方法における耐久特性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。この方法においては、通常単量体系100質量部にたいして水300～3000質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0076】本発明の画像形成方法には、磁性あるいは非磁性一成分系現像剤を使用しても良く、キャリアを併用した二成分系現像剤を使用しても良い。

【0077】磁性一成分系現像剤を使用する場合、トナーの着色剤として磁性を持たせた前述の複合酸化物だけを使用しても良く、他の磁性体を併用しても良い。他の磁性体を併用する場合、この複合酸化物は磁性を持たなくても良い。非磁性一成分系現像剤を使用する場合も、この複合酸化物だけを使用しても良く、カーボンブラック等の他の非磁性黒色着色剤を併用しても良い。

【0078】本発明の画像形成方法に二成分系現像剤を使用する際、一般には非磁性トナーが使用されるため磁性を持たない複合酸化物が使用されるが、トナー飛散などの改良のためにこの複合酸化物自身に弱い磁性を持たせても良く、少量の他の磁性体を併用しても良い。もちろん、カーボンブラック等の他の黒色着色剤を併用しても良い。その際、混合されるキャリアとしては鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉、ガラスビーズ、磁性粉を樹脂中に分散させたもの等の従来公知のものが挙げられる。これらのキャリアは、必要に応じて表面を樹脂等で被覆しても良く、この場合に使用される樹脂としてはフッ素含有樹脂、フェノール樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらの被覆樹脂は単独または、2種類以上併用して使用しても良い。トナーとキャリアとの混合比率は、現像剤中のトナー濃度として1乃至15質量%、好ましくは2乃至13質量%とすると通常良

好な結果が得られる。

【0079】本発明の画像形成方法においては、種々の帯電方法が用いられ、前述の如き帯電部材を感光体に当接させる直接帯電法も好適に使用される。その場合、一般のトナーを使った場合、クリーニングの後の残トナーが後工程である直接帯電部材に付着すると、帯電不良を引き起こし、画像上に帯電むらが発生する。よって、帯電手段が感光体に接することのないコロナ放電等と比べて、カブリおよび残トナーの量は、より少なく、付着し難くする必要がある。従って、直接帯電法において用いられるトナーには、現像性が高く且つカブリが少ないという良好な帯電特性、さらには、高転写性を有していることが重要である。すなわち、これまで述べてきたような特殊な複合酸化物を着色剤として含有していることが必要である。

【0080】本発明の画像形成方法における現像工程の条件としては、トナー担持体と感光体表面が接触していることが必須であり、より好ましくは反転現像方法を用いるということである。さらに、クリーナレスプロセスを併用することにより、装置の大幅な小型化が可能となる。このとき、現像時あるいは現像前後の空白時には、直流あるいは交流成分のバイアスを印加し、現像と感光体上の残余のトナーを回収出来るような電位に制御される。このとき直流成分は、明部電位と暗部電位の間に位置する。

【0081】トナー担持体としては、弾性ローラーを用い、弾性ローラー表面等に現像剤をコーティングしこれを感じ体表面と接触させる方法も用いられる。この場合、現像剤を介して感光体と感光体表面に対向する弾性ローラー間に働く電界によって、現像と同時に、クリーナレスプロセスにおいては転写残トナーのクリーニングも行われるので、弾性ローラー表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面の狭い間隙で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に導電性の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面に対向する側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブあるいは、絶縁性スリーブで感光体に対向しない側に導電層を設けた構成も可能である。また、トナー担持体として剛体ローラーを用い、感光体をベルトのごときフレキシブルなものとした構成も可能である。トナー担持体としての現像ローラーの抵抗としては $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。

【0082】トナー担持体の表面形状としては、その表面粗度 R_a (μm) を0.2～3.0となるように設定すると、高画質及び高耐久性を両立できる。該表面粗度 R_a は現像剤搬送能力及び現像剤帯電能力と相関する。該トナー担持体の表面粗度 R_a が3.0を超えると、該

18

10

20

30

40

50

(1) 32

特開 2002-278144

19

20

トナー担持体上の現像剤層の薄層化が困難となるばかりか、現像剤の帯電性が改善されないのでは面質の向上は望めない。3.0以下にすることでトナー担持体表面の現像剤の搬送能力を抑制し、該トナー担持体上の現像剤層を薄層化すると共に、該トナー担持体と現像剤の接触回数が多くなるため、該現像剤の帯電性も改善されるので相乗的に面質が向上する。一方、表面粗度 R_a が 0.2 よりも小さくなると、現像剤コート量の制御が難しくなる。

【0083】本発明において、トナー担持体の表面粗度 R_a は、JIS 表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダ SE-30H、株式会社小坂研究所製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ a として 2.5mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものを言う。

【0084】

【数1】

$$R_a = 1/a \int_0^a |f(x)| dx$$

【0085】本発明の画像形成方法においては、トナー担持体は感光体の周速同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合、トナー担持体の周速を感光体の周速に対し 1.05~3.0 倍となるように設定することが好ましい。

【0086】トナー担持体の周速が、感光体の周速に対し 1.05 倍未満であると、感光体上のトナーの受ける撹拌効果が不十分となり、良好な画像品質が望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は回収され必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得られる。本発明の一つである現像同時クリーニングというプロセスにおいては、感光体上に密着した転写残のトナーが存在する場合、感光体表面とトナーの付着部分を周速差により摩擦帯電させ、トナーを正帯電させた後電界により回収するという効果が重要であることから、周速比は高いほど転写残のトナーの回収には都合がよい。但し、逆に周速比が 3.0 を超える場合には、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題（トナーの過度なチャージアップによる画像濃度低下等）の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生、促進され、好ましくない。

【0087】感光体としては、 $a-Si$ 、 CdS 、 Zn

O_2 、OPC、 $a-Si$ の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトが好適に使用される。

【0088】OPC 感光体における有機系感光層の結着樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性やクリーニング性がよく、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外部剤のフィルミングが起こりにくく、好ましい。

【0089】次に本発明の画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0090】まず、クリーニングプロセスを用いた場合の画像形成方法について、プロセスの全体を示した図 1 を用いて説明する。図 2 は現像装置の構成図である。

【0091】図 1 において、140 は現像装置、100 は感光体、127 は紙などの被転写体、114 は転写部材、126 は定着用加圧ローラー、128 は定着用加熱ローラー、117 は感光体 100 に接触して直接帯電を行う一次帯電部材を示す。

【0092】一次帯電部材 117 には、感光体 100 表面を一様に帯電するようにバイアス電源 131 が接続されている。

【0093】現像装置 140 はトナー 142 を収容しており、感光体 100 と接触して矢印方向に回転するトナー担持体 104 を具備する。さらに、トナー量規制及び帯電付与のための現像ブレード 143 と、トナー 142 をトナー担持体 104 に付着させかつトナー担持体 104 との摩擦でトナーへの帯電付与を行うため矢印方向に回転する給布ローラー 141 も備えている。トナー担持体 104 には現像バイアス電源 133 が接続されている。給布ローラー 141 にもバイアス電源 132 が接続されており、負帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも負側に、正帯電性トナーを使用する場合は現像バイアスよりも正側に電圧が設定される。

【0094】転写部材 114 には感光体 100 と反対極性の転写バイアス電源 134 が接続されている。

【0095】ここで、感光体 100 とトナー担持体 104 の接触部分における回転方向の長さ、いわゆる現像ニップ幅は 0.2mm 以上 8.0mm 以下が好ましい。0.2mm 未満では現像量が不足して十分な画像濃度が得られず、転写残トナーの回収も不十分となる。8.0mm を超えてしまうと、トナーの供給量が過剰となり、カブリが悪化しやすく、また、感光体 100 の摩耗にも悪影響を及ぼす。

【0096】トナー担持体 104 としては、表面に弾性層を有する、いわゆる弾性ローラーが好ましく用いられる。使用される弾性層の材料の硬度としては、20~65 度 (JIS A) のものが好適に使用される。

【0097】また、トナー担持体 104 の抵抗としては、体積抵抗値で $10^1 \sim 10^8 \Omega \cdot cm$ 程度の範囲が好ましい。 $10^1 \Omega \cdot cm$ よりも低い場合、例えば感光体 100 の表面にピンホール等がある場合、過電流が流れる恐

33 (12)

特開 2002-278144

21

れがある。反対に $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも高い場合は、摩擦帯電によるトナーのチャージアップが起こりやすく、画像濃度の低下を招きやすい。

【0098】トナー担持体 104 上のトナーコート量は、 0.1 mg/cm^2 以上 4.0 mg/cm^2 以下が好ましい。 0.1 mg/cm^2 よりも少ないと十分な画像濃度が得にくく、 4.0 mg/cm^2 よりも多くなると個々のトナー粒子全てを均一に摩擦帯電することが難しくなり、カブリの悪化の要因となる。さらに、 0.2 mg/cm^2 以上 3.5 mg/cm^2 以下がより好ましい。

【0099】トナーコート量は現像ブレード 143 により制御されるが、この現像ブレード 143 はトナー層を介してトナー担持体 104 に接触している。この時の接触圧は、 4.9 N/m 以上 49 N/m 以下 (5 g/cm 以上 50 g/cm 以下) が好ましい範囲である。 4.9 N/m よりも小さいとトナーコート量の制御に加え均一な摩擦帯電も難しくなり、カブリの悪化等の原因となる。一方、 49 N/m よりも大きくなるとトナー粒子が過剰な負荷を受けるため、粒子の変形や現像ブレード 143 あるいはトナー担持体 104 へのトナーの融着等が

発生しやすくなり、好ましくない。

【0100】トナーコート量の規制部材としては、トナーを圧接塗布するための弾性ブレード以外にも、金属ブレードあるいはローラー等を用いても良い。

【0101】弾性の規制部材には、所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBR の如きゴム弾性体、ポリエチレンテレフレート の如き合成樹脂弾性体、ステンレス、銅、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。また、それらの複合体であつても

良い。

【0102】また、弾性の規制部材とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリブ当接部に当たるように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0103】更に、弾性の規制部材中に有機物や無機物を添加してもよく、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウイスキー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化銅、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含有させることも好ましい。

【0104】またさらに、規制部材に直流電場及び/または交流電場を印加することによっても、トナーへのほぐし作用のため、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、充分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

22

【0105】図 1 において、一次帯電部材 117 は、矢印方向に回転する感光体 100 を一様に帯電する。

【0106】ここで用いている一次帯電部材は、中心の芯金 117b とその外周を形成した導電性弾性層 117a とを基本構成とする帯電ローラーである。帯電ローラー 117 は、静電潜像担持体一面に押圧力を持って当接され、感光体 100 の回転に伴い従動回転する。

【0107】帯電ローラー 117 を用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$ ($5 \sim 500 \text{ g/cm}$) であり、印加電圧としては直流電圧あるいは直流電圧に交流電圧を重ねたもの等が用いられ、特に限定されないが、本発明においては直流電圧のみの印加電圧が好適に用いられる。この場合の電圧値としては $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ の範囲で使用する。

【0108】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、非接触のコロナ帯電に比べて、高電圧が不必要になったり、オゾンが発生が低減するといった効果がある。接触帯電手段としての帯電ローラーおよび帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF (ポリフッ化ビニリデン)、PVDC (ポリ塩化ビニリデン) などが適用可能である。

【0109】一次帯電工程に次いで、発光素子 121 からの露光 123 によって感光体 100 上に情報信号に応じた静電潜像を形成し、トナー担持体 104 と当接する位置においてトナーにより静電潜像を現像し可視像化する。さらに、本発明の画像形成方法において、特に感光体上にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。次に、該可視像を転写部材 114 により被転写体 127 上に転写し、更に転写トナー 129 は被転写体 127 と共に定着用加圧ローラー 126 と定着用加熱ローラー 128 の間を通過して定着され、永久画像を得る。なお、加熱加圧定着手段としては、ここに示したヘロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーを基本構成とする熱ローラー方式以外に、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式も用いられる。

【0110】一方、転写されずに感光体 100 上に残った転写残トナーは、感光体 100 と一次帯電部材 117 の間を通過して、再び現像ニップ部に到達し、トナー担持体 104 によって現像器 140 内に回収される。

【0111】次に本発明における各種測定方法について述べる。

【0112】(1) トナーの平均粒径及び粒度分布
トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター

23

TA-11型あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）等を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-11（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない前記コールターカウンタータ-11型によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D4）を求めた。

【0113】（2）複合酸化物の窒素吸着比表面積（BET比表面積）の測定方法

本発明に関わるトナーに使用される複合酸化物の窒素吸着比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0114】（3）複合酸化物中のFeとMnの原子数比の測定

本発明に関わるトナーに使用される複合酸化物に含有されるFeとMnの原子数比は下記の方法によって測定する。

【0115】ピーカーに複合酸化物0.2gを採取し、12規定塩酸水溶液15mlを加え、加熱し攪拌しながらすべてが溶解して透明になるまで反応を続ける。得られた液に水を加えて100mlとし、このサンプル液を用いてプラズマ発光分光（ICP）によって、FeとMnの金属元素の溶解量を測定する。そして、FeとMnの金属元素の標準液を同様にして測定した検量線を用いて原子数比を計算する。

【0116】また、場合によっては、pH10程度の水酸化ナトリウム水溶液中で複合酸化物表面の付着物等を洗浄・除去した後に、上記の手順でプラズマ発光分光によってFeとMnの金属元素の含有量を測定してもよい。

【0117】なお、トナーに含有されている複合酸化物

(13) 34

特開 2002-278144

24

を分析する場合には、トナーの樹脂成分を溶解するキシレンのごとき有機溶剤とトナーとを混合し、トナーの樹脂成分を溶解した溶液を孔径0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、フィルター上に残留する複合酸化物を採取する。採取された複合酸化物を500℃の雰囲気中で処理して有機成分を除去した後、得られた複合酸化物を上述の方法で分析することにより、FeとMnの金属元素の含有量が測定され、原子数比が計算される。

【0118】（4）複合酸化物粒子の平均径の測定方法
複合酸化物の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いて測定した。即ち、測定粉体サンプルを透過型電子顕微鏡で観察し、視野中の100個の粒子径を測定して、平均粒径を求めた。

【0119】（5）トナー中の複合酸化物の含有量の測定方法

トナー中の複合酸化物の含有量の測定は、パーキンエルマー社製熱分析装置、TGA7で測定した。測定方法は、窒素雰囲気下において昇温速度25℃/分で常温から900℃まで、トナーを加熱し、100℃から750℃までの減量質量%を結着樹脂量とした。トナー全体（100質量%）からこの結着樹脂量を差し引いた残りを近似的にトナー中の複合酸化物の含有量とした。

【0120】（6）定着画像のカブリの測定方法
カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTMETER MODEL TC-6DSを使用して測定した。

【0121】フィルターとしてはグリーンフィルターを用い、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【0122】カブリ（反射率）（%）＝標準紙上の反射率（%）－サンプル非画像部の反射率（%）

【0123】

【実施例】以下、本発明を製造例および実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0124】【複合酸化物粒子製造例a～f】FeSO₄とNaOHとを含む第一鉄塩水溶液にMnSO₄を加え、加温して、空気を通気することにより、Fe及びMnを含有する複合酸化物粒子の懸濁液を得た。その後、濾過、水洗、乾燥、解砕、焼成の行程を経て、以下の表1に示すような複合酸化物粒子a～fを得た。

【0125】

【表1】

複合酸化物粒子No.	Mn/Fe	平均径	BET比表面積
a	80原子%	0.07μm	20m ² /g
b	2	0.07	20
c	0	0.08	20
d	55	0.06	20
e	30	0.01	79
f	20	0.18	6

35 (14)

特開 2002-278144

25

26

【0126】【表面処理複合酸化物製造例1】エポキシ樹脂を溶かしたキシレン溶液を調製し、処理液とした。複合酸化物粒子 a 100質量部に対しエポキシ樹脂量が2質量部となるように複合酸化物粒子 a と処理液を混合した後、加熱乾燥によりキシレンを除去し、解砕後、表面処理複合酸化物 1 を得た。

【0127】【表面処理複合酸化物製造例2、3】エポキシ樹脂に代えて、メチルヒドロジェンポリシロキサン、又は n-デシルトリメトキシシランを用い、表面処理複合酸化物製造例 1 と同様にして、表面処理複合酸化

物 2 及び 3 を得た。

【0128】【表面処理複合酸化物製造例4~8】複合酸化物粒子 a に代えて複合酸化物粒子 b~f を用い、処理剤として n-デシルトリメトキシシランを用いて表面処理複合酸化物 4~8 を得た。

【0129】得られた表面処理複合酸化物 1~8 の物性を、表 2 に示す。

【0130】

【表 2】

表面処理複合酸化物 No.	使用した複合酸化物粒子	表面処理剤	複合酸化物粒子に対する処理剤量	BET 比表面積
1	a	エポキシ樹脂	2.0 質量部	18 m ² /g
2	↑	メチルヒドロジェンポリシロキサン	↑	19
3	↑	n-デシルトリメトキシシラン	↑	20
4	b	↑	↑	20
5	c	↑	↑	20
6	d	↑	↑	20
7	e	↑	10.0	79
8	f	↑	1.0	6

【0131】【表面処理複合酸化物製造例9、10】複合酸化物粒子 a を、pH 10、又は pH 8 に調整した水溶液中に分散させ、n-デシルトリメトキシシランを加えて攪拌し、濾過、加熱乾燥後、解砕し、表面処理複合酸化物 9、10 を得た。

【0132】得られた表面処理複合酸化物 9、10 の物性を表 3 に示す。

【0133】

【表 3】

表面処理複合酸化物 No.	分散液	平均径	複合酸化物粒子に対する処理剤量	BET 比表面積	備考
9	50 原子%	0.07 μ m	2.0 質量部	18 m ² /g	水系 (pH=10) 中でシランカップリング表面処理
10	↑	↑	↑	20	水系 (pH=8) 中でシランカップリング表面処理

【0134】

【トナー製造例1】

(樹脂) スチレン-ブチルアクリレート共重合体

100 質量部

(共重合比 80 : 20)

(着色剤) 表面処理複合酸化物 1

60 質量部

(荷電制御剤) モノアゾ染料と Fe との化合物

2 質量部

(融型剤) エステルワックス (軟化点 75℃)

5 質量部

上記材料をあらかじめ混合し、二軸押し出し機にて 120℃ で熔融混練を行った。この熔融混練物をハンマーミルにて粗砕し、1mm メッシュパスのトナー粗砕物を得た。さらにこの粗砕物をジェット気流を利用した衝突式粉砕機で微粉砕した後、風力分級し、重量平均粒径 9.4 μ m の黒色粉砕粒子を得た。

【0135】得られた黒色粉砕粒子 100 質量部に対して、BET 法による比表面積が 200 m²/g であるシリカ母体の表面をシランカップリング剤及びシリコーンオイルで疎水化処理して比表面積が 120 m²/g となる (モノマー) スチレン

40 っている疎水性シリカを 1.0 質量部外添し、トナー 1 を得た。

【0136】【トナー製造例2】2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水 710 g に、0.1 M-Na₂PO₄ 水溶液 200 g を投入し、60℃ に加温した後、高速攪拌装置 TK 式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000 rpm にて攪拌した。これに 1.0 M-CaCl₂ 水溶液 30 g を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系分散媒体を得た。

【0137】一方、分散質として

160 g

(15)36

特開 2002-278144

27

28

n-ブチルアクリレート
 (着色剤) 表面処理複合酸化物 1
 (荷電制御剤) モノアゾ染料と Fe との化合物
 (離型剤) エステルワックス (軟化点 75℃)
 (その他) 飽和ポリエステル樹脂

40 g
 100 g
 2 g
 10 g
 10 g

上記処方のうち、着色剤と荷電制御剤とスチレンだけをエバマイルダール (荏原製作所製) を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを 60℃ に加温し、溶解、分散して単量体混合物とした。さらに、60℃ に保持しながら、開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチル・10-パレロニトリル) 8 g を加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0138】前記ホモミキサーの 2 リットルプラスコ中で調製した水系分散媒体に、上記単量体組成物を投入した。60℃ で、窒素雰囲気とした TK ホモミキサーを用いて、8000 rpm で 20 分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ 60℃ で 6 時間反応させた後、80℃ で 10 時間重合させた。

【0139】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えて Ca , (PO_4) を溶解し、濾過、水洗、乾燥することにより、重量平均径約 9.3 μm の黒色懸濁粒子を得た。

【0140】得られた黒色懸濁粒子 100 質量部に対して、トナー製造例 1 で用いた疎水性シリカを 1.0 質量部外添し、トナー 2 を得た。

【0141】【トナー製造例 3】水系中の難水溶性分散安定剤の濃度を高くする以外はトナー製造例 2 と同様にして重量平均径約 6.8 μm の黒色懸濁粒子を得た。得られた黒色懸濁粒子 100 質量部に対して、トナー製造例 1 で用いた疎水性シリカを 1.5 質量部外添し、トナー 3 を得た。

【0142】【トナー製造例 4~11】着色剤として表面処理複合酸化物 2~8、表面未処理の複合酸化物粒子 a を用いる以外はトナー製造例 3 と同様にして、トナー 4~11 を得た。

【0143】【トナー製造例 12、13】着色剤として表面処理複合酸化物 9、10 を用い、水系中の難水溶性分散安定剤の濃度をさらに高くする以外はトナー製造例 3 と同様の手法により黒色懸濁粒子を得た後、トナー製造例 1 で用いた疎水性シリカを 1.7 質量部外添して、トナー 12、13 を得た。

【0144】得られたトナーを、以下の表 4 にまとめて示す。

【0145】

【表 4】

トナー	トナー製造例	平均径	使用した着色剤	外添処方
1	粉砕法	9.4 μm	表面処理複合酸化物 1	疎水性シリカ、1.0 部
2	重合法	9.3	↑	↑
3	↑	6.8	↑	疎水性シリカ、1.5 部
4	↑	7.2	表面処理複合酸化物 2	↑
5	↑	7.0	表面処理複合酸化物 3	↑
6	↑	6.9	表面処理複合酸化物 4	↑
7	↑	7.0	表面処理複合酸化物 5	↑
8	↑	7.0	表面処理複合酸化物 6	↑
9	↑	7.1	表面処理複合酸化物 7	↑
10	↑	6.9	表面処理複合酸化物 8	疎水性シリカ、1.7 部
11	↑	6.9	表面未処理複合酸化物粒子 a	↑
12	↑	6.1	表面処理複合酸化物 9	↑
13	↑	6.0	表面処理複合酸化物 10	↑

【0146】<実施例 1~11 および比較例 1、2>電子写真装置として 600 dpi レーザービームプリンタ (キヤノン製: LBP-860) を用意した。プロセススピードは、60 mm/s に改造してある。

【0147】このプロセスカートリッジにおけるクリーニングゴムブレードを取りはずし、装置の帯電方式をゴムローラーを当接して行う直接帯電とし、印加電圧を直流成分 (約 1200 V) とした。

【0148】次に、プロセスカートリッジにおける現像部分を改造した。トナー供給体であるステンレススリーブの代わりに、カーボンブラックを分散したシリコーン

ゴムからなる中抵抗ゴムローラー (16 ϕ 、硬度 ASK ER C45 度、抵抗 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) をトナー担持体とし、感光体に当接した。この時の現像ニップ幅は約 2.5 mm となるようにした。該トナー担持体の回転周速は、感光体との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し 140% となるように駆動する。また、このトナー担持体の Ra は 1.0 である。

【0149】ここで用いる感光体としては、30 ϕ 、25.4 mm の A1 シリンダーを基体としたもので、これに、以下に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

37 (16)

特開 2002-278144

29

30

【0150】(1) 導電性被覆層: 酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $15\mu\text{m}$ 。

(2) 下引き層: 変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚 $0.6\mu\text{m}$ 。

(3) 電荷発生層: 長波長域に吸収を持つチタニルフロシアニン顔料をブチラル樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $0.8\mu\text{m}$ 。

(4) 電荷輸送層: ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂 (オストワルド粘度法による分子量 2 万) に 8:10 の質量比で溶解したものを主体とする。膜厚 $20\mu\text{m}$ 。

【0151】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像器内に発泡ウレタンゴムからなる塗布ローラーを設け、該トナー担持体に当接させた。塗布ローラーには、約 -550V の電圧を印加する。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層制御のために樹脂をコートしたステンレス製ブレードを、トナー担持体との接触圧が線圧約 19.6N/m (約 20g/cm) となるように取付けた。概略を図 2 に示す。また、現像時の印加電圧を DC 成分 (-430V) のみとした。

【0152】これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう電子写真装置に以下のように改造及びプロセス条件設定を行った。

【0153】改造された装置はローラー帯電器 (直流のみを印加) を用い像担持体を一様に帯電する。帯電に次いで、レーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、トナーにより可視画像とした後に、電圧を $+700\text{V}$ 印加したローラーによりトナー像を転写材に転写するプロセスを持つ。概略を図 1 に示した。

【0154】また、感光体帯電電位は、暗部電位を -610V とし、明部電位を -150V とした。転写材としては 75g/m^2 の紙を用いた。

【0155】現像剤 1~13 を用いて、上記画像形成装置により常温常湿環境下 (23°C , $65\%\text{RH}$) において画出し試験を行なった。

【0156】なお、耐久性評価は以下のように評価した。

【0157】現像剤の帯電部材汚染は、帯電不良による画像不良が現れやすいハーフトーン画像上及びベタ白画像上に帯電部材汚染による帯電むらが発生した耐久枚数で判断した。発生した枚数が多いほど、現像剤の耐久性が良好なことを意味する。ひどい帯電むらが発生しない場合、2000 枚まで画像印刷を続けた。

【0158】耐久初期の転写性は、ベタ黒画像現像時の感光体上の転写残トナーをマイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度から、テープのみを貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。従って、値が小さいほど転写性は良好である。

【0159】また、耐久初期の解像力は、潜像電界によって電界が閉じやすく、再現しにくい 600dpi における小径孤立 1 ドットの再現性によって評価した。

◎非常に良好: 100 個中の欠損が 5 個以下

○良好: 100 個中の欠損が 6~10 個

△実用可: 100 個中の欠損が 11~20 個

【0160】同様にして、耐久性の良かったものについては、高温高湿環境下 (30°C , $90\%\text{RH}$) においての画出し試験も行った。

【0161】常温常湿環境下での耐久性評価の結果を表 5 に示す。耐久性評価を途中で中断せざるを得なかったトナー 7 及びトナー 11 を除いた他のトナーについて的高温高湿環境下での画出し試験の結果を表 6 に示す。

【0162】

【表 5】

(7) 38

特願 2002-278144

31

32

常温常湿環境下

実験 No.	17-Na	初期特性					耐久 2000 枚後				17-Na 中の蛋白質 酸化物質含有量
		固液 濃度	分散性	安定性	分散性	固液 濃度	蓄電部付汚染				
							17-Na 固液上	17-Na 固液上	17-Na 固液上		
実験例 1	1	1.41	1.3	△	0.18	1.96	1.7	800 枚 (経時)	1100 枚 (経時)	26%	
実験例 2	1	1.45	1.0	○	0.05	1.41	1.3	1000 枚 (経時)	1700 枚 (経時)	30	
実験例 3	2	1.47	1.1	◎	0.04	1.44	1.4	1200 枚 (経時)	1000 枚 (経時)	28	
実験例 4	4	1.50	0.8	◎	0.03	1.48	1.0	1700 枚 (経時)	2000 枚 (経時)	31	
実験例 5	5	1.55	0.5	◎	0.01	1.52	0.8	未発生	未発生	33	
実験例 6	5	1.40	1.2	◎	0.03	1.40	1.5	1300 枚 (経時)	1500 枚 (経時)	28	
実験例 7	8	1.41	1.3	○	0.02	1.39	1.3	1100 枚 (経時)	1600 枚 (経時)	29	
実験例 8	9	1.44	0.9	◎	0.02	1.41	1.3	1400 枚 (経時)	1700 枚 (経時)	30	
実験例 9	10	1.40	1.1	◎	0.03	1.43	1.4	1800 枚 (経時)	1600 枚 (経時)	29	
実験例 10	12	1.53	0.6	◎	0.02	1.49	0.9	2000 枚 (経時)	未発生	36	
実験例 11	13	1.56	0.5	◎	0.01	1.56	0.7	未発生	未発生	34	
比較例 1	7	1.33	2.2	△	0.05	1.29	3.9	200 枚	400 枚 (耐久中断)	33	
比較例 2	11	1.29	2.1	△	0.11	1.21	3.7	500 枚	500 枚 (耐久中断)	37	

注: 17-Na9 (実験例 6) の 17-Na2 部分は興味有り。

比較例 1 の耐久後の 17-Na は耐久 400 枚後の 17-Na

比較例 2 の耐久後の 17-Na は耐久 500 枚後の 17-Na

[0163]

[表 6]

39(18)

特開 2002-278144

33

34

高温高湿環境下

実施例 No.	17- No.	初期特性		
		画像濃度	ΔT	転写性
実施例 1	1	1.87	1.8	0.24
実施例 2	2	1.43	1.3	0.09
実施例 3	3	1.45	1.4	0.11
実施例 4	4	1.48	1.0	0.07
実施例 5	5	1.52	0.6	0.02
実施例 6	6	1.40	1.6	0.09
実施例 7	8	1.38	1.7	0.07
実施例 8	9	1.42	1.1	0.06
実施例 9	10	1.37	1.2	0.06
実施例 10	12	1.60	0.7	0.04
実施例 11	13	1.56	0.6	0.03

【0164】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に関わるトナーは、少なくともFe及びMnを含有し、かつ表面を有機化合物で処理された複合酸化物を着色剤として用いている。この着色剤は着色力及び分散性に優れているため、本発明の画像形成方法においてこういったトナーを使用すれば、常温常湿下のみならず、高温高湿下においてもカブリの無い高画像濃度かつ高解像度の画質が安定して得られ、帯電ムラによる画像不良等の無い優れた耐久性が得られる。

【図面の簡単な説明】

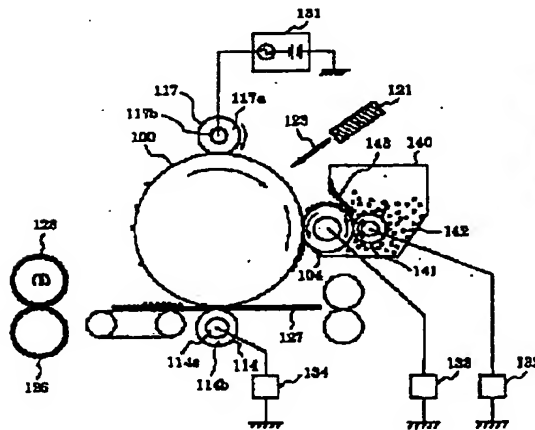
【図1】本発明に好適な画像形成装置の概略図である。

【図2】本発明に好適な現像装置の概略的説明図である。

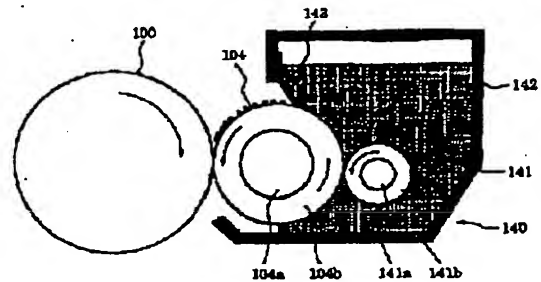
【符号の説明】

100 感光体
104 現像剤担持体
114 転写手段
117 帯電器
123 レーザー光又はアナログ光
126 加圧定着ローラー
128 加熱定着ローラー
131、132、133、134 バイアス印加手段
140 現像装置
141 塗布ローラー
142 磁性現像剤
143 弾性ブレード

【図1】



【図2】



(9) 40

特開 2002-278144

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 7	G 0 3 G 9/08 15/08	3 8 4 5 0 7 B

(72) 発明者 伊藤 雅敏
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 河本 恵司
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 馬鐘 道久
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム (参考) 2H005 AA02 AA03 AB06 CA26 CB03
EA05 EA10
2H077 AA37 AC11 AC16 AD02 AD06
BA03 FA01
2H200 FA01 GA44 HA02 HA29 HB12
HB22 PA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.